

23. 8. 2004

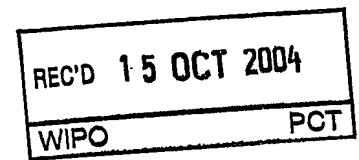
日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 4 年    3 月 1 7 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 4 - 0 7 6 4 0 3  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 4 - 0 7 6 4 0 3 ]



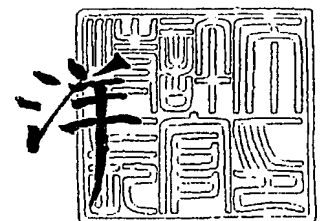
出 願 人                      東 陶 機 器 株 式 会 社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月    1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 8 8 3 3 4

【書類名】 特許願  
【整理番号】 K1040170  
【提出日】 平成16年 3月17日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社  
                                内  
    【氏名】 樋渡 研一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社  
                                内  
    【氏名】 村上 弘展  
【発明者】  
    【住所又は居所】 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社  
                                内  
    【氏名】 中村 朋之  
【発明者】  
    【住所又は居所】 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社  
                                内  
    【氏名】 塩野 光伸  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000010087  
    【氏名又は名称】 東陶機器株式会社  
    【代表者】 木瀬 照雄  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 017640  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極と、電解質と、燃料極と、を備えた固体酸化物形燃料電池であって、前記電解質と前記燃料極の間に少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなり、厚み  $5 \sim 40 \mu\text{m}$  である多孔質層を備えたことを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

**【請求項 2】**

前記少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層における燃料極側表面のマンガン含有量が  $0.3 \sim 4$  重量%であることを特徴とする請求項 1 に記載の固体酸化物形燃料電池。

**【請求項 3】**

前記少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層における空隙率が  $3 \sim 30\%$  であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の固体酸化物形燃料電池。

**【請求項 4】**

前記電解質が有する空隙率  $a_1$  と、前記少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層における空隙率  $a_2$  と、前記燃料極における空隙率  $a_3$  とは、 $a_1 < a_2 < a_3$  であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

**【請求項 5】**

前記少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層における細孔径が  $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

**【請求項 6】**

前記少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物がスカンジウムを固溶させたジルコニア材料からなることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

**【請求項 7】**

前記少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物がスカンジウムとイットリウムを固溶させたジルコニア材料であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

**【請求項 8】**

前記電解質は、スカンジウム、イットリウムのいずれか 1 種以上を固溶させたジルコニアからなることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

**【請求項 9】**

前記電解質は、前記空気極側にスカンジウムを固溶させたジルコニアからなる層を備え、前記燃料極側にイットリウムを固溶させたジルコニアからなる層を備えてなることを特徴とする請求項 8 に記載の固体酸化物形燃料電池。

**【請求項 10】**

前記電解質は、前記空気極側と前記燃料極側にスカンジウムを固溶させたジルコニアからなる層を備え、イットリウムを固溶させたジルコニアからなる層を空気極側と燃料極側の前記スカンジウムを固溶させたジルコニアからなる層の間に備えてなることを特徴とする請求項 8 に記載の固体酸化物形燃料電池。

**【請求項 11】**

前記燃料極は、 $\text{NiO}$  または  $\text{Ni}$  と、イットリウムを固溶させたジルコニアとが均一に混合された層からなることを特徴とする請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

**【請求項 12】**

前記燃料極には、前記少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層側に  $\text{NiO}$  または  $\text{Ni}$  とスカンジウムを固溶させたジルコニアとが均一に混合された層で連通した開気孔を有する燃料側電極反応層を備えたことを特徴とする請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

**【請求項 13】**

前記少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極は、 $(La_{1-x}A_x)_yMnO_3$  (但し、 $A=Ca$ または $Sr$ のいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.98 \leq y \leq 1$ )で表されるランタンマンガナイトであることを特徴とする請求項1～12のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項14】

前記空気極と前記電解質の間には、 $(Ln_{1-x}A_x)_y(Mn_{1-z}Ni_z)O_3$  (但し、 $Ln=Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ から選ばれるいずれか1種または2種以上、 $A=Ca$ または $Sr$ のいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.10$ )とスカンジウムを固溶させたジルコニアが均一に混合された材料からなり連通した開気孔を有する空気側電極反応層を備えたことを特徴とする請求項1～13のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】固体酸化物形燃料電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体酸化物形燃料電池に関する。特に、燃料極へのマンガンの拡散量を抑制する層が電解質と燃料極の間に設けられた出力性能および耐久性能に優れた固体酸化物形燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、固体酸化物形燃料電池においては、電解質と燃料極の間での反応を防止するために、気孔率が25%以下の $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-\delta}$ （但し、Ln:希土類元素、 $0.05 \leq x \leq 0.3$ ）で表されるセリウム含有酸化物からなる層を設けることが提案されている（例えば、特許文献1参照）。しかし、セリウム含有酸化物は固体酸化物形燃料電池の作動温度である700~1000℃における燃料ガス雰囲気下においては還元膨張が起こるため、電解質との密着性が低下し、出力性能および耐久性能を低下させるという課題があった。

【0003】

また、マンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極とジルコニアからなる電解質を共焼結させた固体酸化物形燃料電池において、空気極と電解質との間にイットリア、ジルコニアおよびセリアを含有する酸化物層を設けることによって燃料極へのマンガン拡散を抑制させるという提案がある（例えば、特許文献2参照）。しかし、イットリア、ジルコニアおよびセリアを含有する酸化物は焼結性が低く、ガス透過性が無い電解質を形成させるのに1500℃程度の焼結温度が必要であった。このため、電解質を介して燃料極へ拡散するマンガン量を制御することは難しいという課題があった。

【0004】

ここで示すガス透過性が無い電解質とは、電解質の片面とその反対側面の間に圧力差を設け、その間を透過するガス透過量で評価され、ガス透過量 $Q \leq 2.8 \times 10^{-9} \text{ms}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ （より好ましくは $Q \leq 2.8 \times 10^{-10} \text{ms}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ）であるものを指す。

【特許文献1】特開2003-173801号公報（第1-7頁）

【特許文献2】特開2002-134132号公報（第1-7頁、第1-3図）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、電解質を介して燃料極へ拡散するマンガン量を抑制することで、出力性能および耐久性能に優れた固体酸化物形燃料電池を提供することである。

【0006】

上記目的を達成するために本発明は、少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極と、電解質と、燃料極と、を備えた固体酸化物形燃料電池であって、前記電解質と前記燃料極の間に少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなり、厚み5~40μmである多孔質層を備えたことを特徴とする固体酸化物形燃料電池を提供する。

【0007】

本発明によれば、電解質と燃料極の間に少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなり、厚み5~40μmである多孔質層が備えられているので、燃料極へのマンガンの拡散を抑制することができ、出力性能および耐久性能に優れた固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0008】

燃料極にマンガンが多量に拡散されることが好ましくないのは、燃料極の分極抵抗の増加と、燃料極自身の電子導電性の低下をもたらすためである。これに対して、少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層は、電解質を介して拡散されるマンガンを吸収するため、燃料極にマンガンが多量に拡散されることを抑制することができ、さら

に厚みが $5\sim 40\mu\text{m}$ であると、マンガン成分の拡散を抑制する効果が十分であり、多孔質層自身の材料抵抗の影響が小さく、出力性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができるためである。

【0009】

多孔質層が好ましいのは、多孔質層の表面上に形成される燃料極をアンカー効果によって強固に接着させることができるためであり、これにより耐久性能を向上させることができるためである。

【0010】

ここで示す多孔質層とは表面に空隙率3%以上の空孔を有するもので、閉気孔を有するものを指す。少なくとも燃料極側から電解質に向かって $\text{H}_2$ ガスが通過できる連続的な空孔を有さない層であることが好ましい。

【0011】

本発明の好ましい態様においては、少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層における燃料極側表面のマンガン含有量が0.3～4重量%である。

【0012】

本発明によれば、少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層における燃料極側表面のマンガン含有量が0.3～4重量%とすることで出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0013】

この理由は、0.3重量%未満であると焼結助剤として作用するマンガンの効果が小さくなり、電解質と多孔質層および多孔質層と燃料極間の密着性が低下するため、一方、4重量%を超えれば燃料極に多量のマンガンが拡散され燃料極の分極抵抗の増加と、燃料極自身の電子導電性の低下をもたらすためである。

【0014】

ここで示すマンガンの含有量は島津製作所製の島津電子線マイクロアナライザーEPMA-8705を用いて測定した。測定条件は以下に示すとおりである。この時のX線進入深さは約 $3\mu\text{m}$ であるので、本発明におけるマンガン含有量を測定する表面は最表面から約 $3\mu\text{m}$ までの深さである。

加速電圧：15kV

照射電流量：50nA

分光結晶：LiF

分析線：MnK $\alpha$ 線 (2.103Å)

【0015】

本発明の好ましい態様においては、少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層が有する空隙率が3～30%である。

【0016】

本発明によれば、少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層における空隙率が3～30%とすることで、出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0017】

この理由は、3%未満であると電解質を介して拡散されるマンガンを抑制する効果が小さいため、30%を超えれば電解質との密着性が低下するためである。

【0018】

ここで示す空隙率とは、以下の方法で求められたものである。電池を切断し、空気極から燃料極にかけての切断面を鏡面が出るまで研磨をする。電解質から燃料極部分についてSEMで断面写真を撮り、透明なフィルム上に空隙部と粒子部を色分けしてトレースする。色分けされたフィルムを画像処理にかけて空隙部の割合を算出する

【0019】

本発明の好ましい態様においては、電解質における空隙率 $a_1$ と、少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層における空隙率 $a_2$ と、燃料極が有する空隙率 $a_3$ とは、

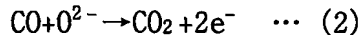
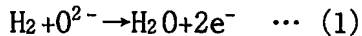
$a_1 < a_2 < a_3$ である。

【0020】

本発明によれば、電解質が有する空隙率 $a_1$ と、少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層が有する空隙率 $a_2$ と、燃料極が有する空隙率 $a_3$ とは、 $a_1 < a_2 < a_3$ とすることで出力性能に優れた固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0021】

この理由は、 $a_1 \geq a_2$ ではガス透過性が無い電解質を形成することが困難になるため、一方、 $a_2 \geq a_3$ では燃料極から供給される $H_2$ ガスが少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる層に拡散されるため、燃料極で生じる(1)、(2)式の反応が効率良く行えなくなるためである。



【0022】

本発明の好ましい態様においては、少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層における細孔径が $0.05 \sim 2 \mu m$ である。

【0023】

本発明によれば、少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層における細孔径が $0.05 \sim 2 \mu m$ とすることで出力性能および耐久性能に優れた固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0024】

この理由は、少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層における細孔径が $0.05 \mu m$ 未満であるとマンガンの拡散を抑制する効果が小さくなるため、 $2 \mu m$ 越えであると電解質および燃料極との密着性が低下するためである。

【0025】

ここで示す細孔径とは、以下の方法で求められたものである。電池を切断し、空気極から燃料極にかけての切断面を鏡面が出るまで研磨をする。電解質から燃料極部分についてSEMで断面写真を撮り、透明なフィルム上に空隙部と粒子部を色分けしてトレースする。空隙部の大きさを測定し、例えば空隙が円相当のものはその直径が細孔径となり、正方形相当のものは1辺の長さが細孔径として算出する。

【0026】

ここで示す細孔径が $0.05 \sim 2 \mu m$ とは、前記方法で100個の細孔径を測定し、径の小さい順番から並べた際の3番目～97番目の範囲で測定されたもので、50番目の細孔径に相当するものを指す。すなわち、3%径～97%径の範囲の細孔径で50%径に相当するものが $0.05 \sim 2 \mu m$ であることを指す。

【0027】

本発明の好ましい態様においては、少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物がスカンジウムを固溶させたジルコニア（以下、SSZと示す。）材料である。

【0028】

本発明によれば、少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物をSSZ材料としたことで出力性能および耐久性能に優れた固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0029】

この理由は、SSZ材料は酸素イオン導電性が高く、燃料極へ酸素イオンを効率良く供給することができる、燃料極で生じる(1)、(2)式の反応を効率良く行うことができるためである。

【0030】

本発明の好ましい態様においては、少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物がスカンジウムとイットリウムを固溶させたジルコニア（以下、ScYSZと示す。）材料である。

【0031】

本発明によれば、少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物をScYSZ材料としたことで出力性能に優れた固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

## 【0032】

この理由は、ScYSZ材料は酸素イオン導電性が高く、燃料極へ酸素イオンを効率良く供給することができるためである。

## 【0033】

本発明の好ましい態様においては、電解質は、スカンジウム、イットリウムのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアである。

## 【0034】

本発明によれば、電解質がスカンジウム、イットリウムのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアからなるので出力性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

## 【0035】

この理由は、スカンジウム、イットリウムのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアは酸素イオン導電性が高いことと、少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層との熱膨張係数が近いので少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層と電解質間の密着性を向上させることができるためである。

## 【0036】

ここで示すスカンジウム、イットリウムのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアとは、SSZ、ScYSZおよびイットリウムを固溶させたジルコニア（以下、YSZと示す。）が該当する。また、スカンジウムとイットリウムの2種類以外の他の組成が固溶されていても良い。例えば、スカンジウムとイットリウムとセリウムが固溶されたジルコニアなどもこれに該当する。

## 【0037】

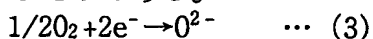
本発明の好ましい態様においては、電解質が、空気極側にSSZからなる層を備え、燃料極側にYSZからなる層を備えてなる。

## 【0038】

本発明によれば、電解質が、空気極側にSSZからなる層と、燃料極側にYSZからなる層の2層から構成されているので出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

## 【0039】

この理由は、空気極にSSZからなる層を設けることで空気極と電解質の間で生じる(3)式の反応を効率よく進めることができることと、SSZからなる層はマンガンの拡散を抑制する作用を有するので電解質を介して燃料極へ拡散されるマンガンにより抑制することができるためである。



## 【0040】

本発明の好ましい態様においては、電解質は空気極側と燃料極側にSSZからなる層を備え、YSZからなる層を空気極側と燃料極側のSSZからなる層の間に備えてなる。

## 【0041】

本発明によれば、電解質が、空気極側と燃料極側にSSZからなる層を備え、YSZからなる層を空気極側と燃料極側のSSZからなる層の間に備えてなるので出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

## 【0042】

この理由は、SSZからなる層が電極反応層側と燃料極側に設けられているので(1)、(2)、(3)式の反応を効率よく進めることができることと、SSZ材料はマンガンの拡散を抑制する作用を有するので電解質を介して燃料極へ拡散されるマンガンにより抑制することができるためである。

## 【0043】

なお、燃料極側に設けられた電解質と少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層が同じ材料からなる場合、空隙率からその違いを見分けることができる。電解質における空隙率 $a_1$ 、少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層における空隙率 $a_2$ と表記すると、 $a_1 < a_2$ の関係がある。

## 【0044】



本発明の好ましい態様においては、燃料極がNiOまたはNiとイットリアを固溶させたジルコニアが均一に混合された層（以下、NiO/YSZまたはNi/YSZと示す。）である。

【0045】

本発明によれば、燃料極がNiO/YSZまたはNi/YSZからなるので耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0046】

この理由は、多孔質層の表面に燃料極を設けるためアンカー効果が大きく密着性が高いことと、YSZが均一に混合されているので発電中にNiの凝集を抑制することができるためである。

【0047】

ここで示すNiO/YSZまたはNi/YSZとは、粉末混合法、共沈法などによって作製された原料を用いることによって、得ることができる。すなわち、ここで示す均一とは粉末混合法、共沈法で得られる原料レベルの均一性があれば十分均一であることを指している。

【0048】

本発明の好ましい態様においては、燃料極には、少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層側にNiOまたはNiとスカンジウムを固溶させたジルコニアが均一に混合された層（以下、NiO/SSZまたはNi/SSZと示す。）で連通した開気孔を有する燃料側電極反応層が備えられている。

【0049】

本発明によれば、燃料極にNiO/SSZまたはNi/SSZからなる燃料側電極反応層が備えられているので出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0050】

この理由は、酸素イオン導電性が高いSSZと電子導電性が高いNiからなる燃料側電極反応層を備えているので(1),(2)式の反応を効率良く行うことができるためである。多孔質層の表面に燃料側電極反応層を設けるためアンカー効果が大きく密着性が高いことと、SSZが均一に混合されているので発電中にNiの凝集を抑制することができるためである。

【0051】

ここで示すNiO/SSZまたはNi/SSZとは、粉末混合法、共沈法などによって作製された原料を用いることによって、得ることができる。すなわち、ここで示す均一とは粉末混合法、共沈法で得られる原料レベルの均一性があれば十分均一であることを指している。

【0052】

ここで連通した開気孔を有するとは、燃料極側から供給されるH<sub>2</sub>ガスが少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層の表面まで通じる開気孔を有することを指す。

【0053】

本発明の好ましい態様においては、少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極は、 $(La_{1-x}A_x)_yMnO_3$ （但し、A=CaまたはSrのいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.98 \leq y \leq 1$ ）で表されるランタンマンガナイトである。

【0054】

本発明によれば、少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極は、 $(La_{1-x}A_x)_yMnO_3$ （但し、A=CaまたはSrのいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.98 \leq y \leq 1$ ）で表されるランタンマンガナイトからなるので出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0055】

この理由は、 $x < 0.15$ 、 $x > 0.3$ の範囲では電子導電性が低下し(3)式の反応を効率よく行うことができなくなるためである。また、 $y < 0.98$ では電解質を介して燃料極へ拡散されるマンガン量が多くなり、 $y > 1$ では過剰のランタン成分が水分を吸収して水酸化ランタンに変化し空気極と電解質との間の密着性を低下させる可能性があるためである。

【0056】

本発明の好ましい態様においては、空気極と電解質の間には、 $(Ln_{1-x}A_x)_y(Mn_{1-z}Ni_z)O_3$

(但し、Ln=Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選ばれるいずれか1種または2種以上、A=CaまたはSrのいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.1$ )とSSZが均一に混合された材料からなり連通した開気孔を有する空気側電極反応層が設けられている。

#### 【0057】

本発明によれば、 $(Ln_{1-x}Ax)_y (Mn_{1-z}Ni_z) O_3$  (但し、Ln=Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選ばれるいずれか1種または2種以上、A=CaまたはSrのいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.1$ )とSSZ材料が均一に混合された層で連通した開気孔を有する空気側電極反応層を設けることで出力性能および耐久性能に優れた固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

#### 【0058】

この理由は、酸素イオン導電性が高いSSZ材料と電子導電性が高い、 $(Ln_{1-x}Ax)_y (Mn_{1-z}Ni_z) O_3$ を空気極と電解質の間に設けることで、空気極と電解質の間に生じる(3)式の反応を効率良く行うことができるためである。また、 $(Ln_{1-x}Ax)_y (Mn_{1-z}Ni_z) O_3$ に関しては、 $x < 0.15$ 、 $x > 0.3$ の範囲では電子導電性が低下し、 $y < 0.97$ では電解質を介して燃料極へ拡散されるマンガンの多くなり、 $y > 1$ では過剰のランタン成分が水分を吸収して水酸化ランタンに変化し空気極と電解質との間の密着性が低下する可能性があるためである。さらに、Niを適量固溶させることでペロブスカイト型酸化物中のマンガンの拡散を抑制することができるためであり、さらに $Z < 0.02$ であると効果が小さく、 $Z > 0.10$ であるとNiの固溶限界となりこれ以上加えても効果が小さいためである。

#### 【0059】

ここで示す $(Ln_{1-x}Ax)_y (Mn_{1-z}Ni_z) O_3$  (但し、Ln=Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選ばれるいずれか1種または2種以上、A=CaまたはSrのいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.1$ )とSSZ材料が均一に混合された層とは、粉末混合法や共沈法などによって作製された原料を用いることによって、得ることができる。すなわち、ここで示す均一とは粉末混合法や共沈法で得られる原料レベルの均一性があれば十分均一であることを指している。

#### 【0060】

ここで示す連通した開気孔を有するとは、空気極側から供給される $O_2$ ガスが電解質の表面まで通じる開気孔を有するものを指す。

#### 【発明の効果】

#### 【0061】

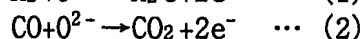
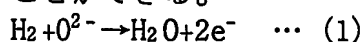
本発明における固体酸化物形燃料電池は、少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極と、電解質と、燃料極と、を備えた固体酸化物形燃料電池であって、前記電解質と前記燃料極の間に少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなり、厚み $5 \sim 40 \mu m$ である多孔質層を備えているので、優れた出力性能と優れた耐久性能を提供することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0062】

本発明における固体酸化物形燃料電池について図1を用いて説明する。

図1は、円筒タイプの固体酸化物形燃料電池の断面を示す図である。円筒状の空気極支持体1上に帯状のインターコネクター2、電解質3、さらに電解質3の上にインターコネクター2と接触しないように燃料極4が構成されている。空気極支持体の内側にAirを流し、外側に燃料ガスを流すとAir中の酸素が空気極と電解質の界面で酸素イオンに変わり、この酸素イオンが電解質を通して燃料極に達する。そして、電解質近傍の燃料極において、燃料ガスと酸素イオンが反応して水および二酸化炭素になる。これらの反応は(1)、(2)式で示される。燃料極4とインターコネクター2を接続することによって外部へ電気を取り出すことができる。

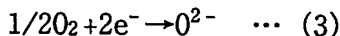


## 【0063】

図2は、少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極支持体1(例えば、 $(La_{1-x}A_x)_yMnO_3$  (但し、 $A=Ca$ または $Sr$ のいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ )で表されるランタンマンガナイト)と電解質3(例えば、ScYSZからなる層)の間に空気側電極反応層5(例えば、 $(La_{1-x}A_x)_y(Mn_{1-z}Ni_z)O_3$  (但し、 $A=Ca$ または $Sr$ のいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.10$ )で表されるランタンマンガナイトとSSZが均一に混合された層)を設け、そして電解質3と燃料極4(例えば、NiO/YSZからなる層)の間に燃料側電極反応層4a(例えば、NiO/SSZからなる層)を設け、さらに、電解質3と燃料側電極反応層4aとの間に燃料側電極反応層4aおよび燃料極4へマンガンが拡散されるのを抑制する少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層6を設けたタイプについて示した断面図である。

## 【0064】

空気側電極反応層5は空気極からの酸素ガスと電子とから酸素イオンが生成する(3)式の反応を促進させるために設けられた層であり、この空気側電極反応層5で生成した酸素イオンが電解質3、多孔質層6を通して燃料極側に移動する。そして、燃料側電極反応層4aで(1)、(2)式に示す反応が行われ、燃料極4とインターコネクター2(例えば、カルシウムを固溶させたランタンクロマイト)を接続することで外部へ電気を取り出すことができる。



## 【0065】

少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極を備えている固体酸化物形燃料電池は、空気極の表面に電解質および燃料極を焼結法で形成させる場合、電解質および燃料極にマンガンが拡散される。燃料極にマンガンが多量に拡散されると燃料極の分極抵抗の増加と、燃料極自身の電子導電性の低下をもたらし、高い出力性能を得ることができない。燃料極の分極抵抗の増加と、燃料極自身の電子導電性の低下をもたらさないためには燃料極に含まれるマンガン量を1wt%未満に抑えることが好ましい。このためには、電解質における燃料極側表面のマンガン量としては4wt%以下が好ましく、より好ましくは2.5wt%以下である。本発明では燃料極へマンガンが拡散されることを抑制するために電解質と燃料極(燃料極に燃料側電極反応層を含む場合は、燃料側電極反応層)の間に少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層を設け、電解質の燃料極側表面のマンガン量が4wt%越えでも出力性能および耐久性性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供できるようにした。

## 【0066】

ここで示すマンガン量は、島津製作所製の島津電子線マイクロアナライザーEPM-A-8705を用いた定量分析で求めた結果である。電池を切断し、空気極から燃料極にかけての切断面を鏡面が出るまで研磨をする。測定したい箇所(例えば、電解質における燃料極側表面)に電子線をあててマンガン量を定量する。

測定条件は以下の通りである。

加速電圧: 15 kV

照射電流量: 50 nA

分光結晶: LiF

分析線: Mn K $\alpha$ 線 (2.103 Å)

## 【0067】

本発明における少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層とは、燃料極へマンガンが拡散されることを抑制するだけでなく、電解質を移動してきた酸素イオンを燃料極へ効率良く移動させるものであることが好ましい。この観点から少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層における材料としては酸素イオン導電性が高いものが好ましい。また、電解質からのマンガンが燃料極に拡散させないことと、材料自身の抵抗によって出力性能を低減させないためには多孔質層の厚みを制御することが重要である。厚みとしては5~40  $\mu m$ が好ましい。さらに、多孔質層における微構造は重要な因子であり出力性能および耐久性性能の観点から空隙率が3~30%、細孔径0.05~2  $\mu m$ 程度が

好ましく、 $H_2$  ガスが燃料極側から電解質表面に通じる空孔が無いものが好ましい。

【0068】

本発明における少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層は、固体酸化物形燃料電池の燃料ガス雰囲気中で安定で、酸素イオン導電性が高い材料が好ましい。この観点からSSZ, ScYSZ, YSZ等が好ましい。

【0069】

本発明における少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層として好ましいSSZにおけるスカンジウム酸化物の固溶量としては3~12mol%の範囲である。固溶量が3 mol%未満であると材料の酸素イオン導電性が低くなるため、一方、12mol%より多いと結晶相が立方晶の他に菱面体晶が生成し酸素イオン導電性が低下することと、スカンジウムは高価な材料であり酸素イオン導電性が低くなるまで固溶させるのは実用的でないためである。また、SSZにはさらに $CeO_2$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ , および $Er_2O_3$  から選ばれる少なくとも一種の酸化物が5mol%以下固溶されているものであっても良い。この理由は、5mol%以下固溶されていると好ましいのは酸素イオン導電性が高くなるためである。一方で5mol%より多く含むと結晶相として、立方晶の他に菱面体晶相が析出し、酸素イオン導電性が低下する可能性があるためである。また、低温で形成させるためにアルミナを含んだものであっても良い。

【0070】

本発明における少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層として好ましいScYSZにおけるスカンジウム酸化物とイットリアの合計固溶量としては3~12mol%である。この理由は、スカンジウム酸化物とイットリアの合計固溶量が3 mol%未満であると材料の酸素イオン導電性が低くなるため、一方、12mol%より多いと結晶相が立方晶の他に菱面体晶が生成し酸素イオン導電性が低下することと、スカンジウムおよびイットリアは高価な材料であり酸素イオン導電性が低くなるまで固溶させるのは実用的でないためである。ScYSZにおけるスカンジウム酸化物とイットリアの合計量に対するスカンジウムの比率としては20mol%以上が好ましい。この理由はスカンジウム酸化物が少なすぎるとマンガンの拡散を抑制させる効果が小さくなるためである。また、ScYSZにはさらに $CeO_2$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$  および $Er_2O_3$  から選ばれる少なくとも一種の酸化物が5mol%以下固溶されているものであっても良い。また、低温で形成させるためにアルミナを含んだものであっても良い。

【0071】

本発明における少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層として好ましいYSZにおけるイットリアの固溶量は3~12mol%の範囲である。この理由は、イットリアの固溶量が3 mol%未満であると材料の酸素イオン導電性が低くなるため、一方、12mol%より多いと結晶相が立方晶の他に菱面体晶が生成し酸素イオン導電性が低下することと、イットリアは比較的高価な材料であり酸素イオン導電性が低くなるまで固溶させるのは実用的でないためである。また、低温で形成させるためにアルミナを含んだものであっても良い。

【0072】

本発明における電解質は、固体酸化物形燃料電池の発電温度で空気雰囲気および燃料ガス雰囲気において、酸素イオン導電性が高いこと、ガス透過性が高いこと、電子導電性が高いものであることが好ましい。この観点から、電解質の材料としてはスカンジウム酸化物、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニア、一般式 $(CeO_2)_{1-2x_1}(J_2O_3)_{x_1}$  (但し、JはSm, Gd, Yのいずれか一種、 $0.05 \leq x_1 \leq 0.15$ ) で表されるセリウム含有酸化物、一般式 $La_{1-a}DaGa_{1-b}EbO_3$  または $La_{1-a}DaGa_{1-b-c}EbLcO_3$  (但し、DはSr, Ca, Baの1種または2種以上、EはMg, Al, Inの1種または2種以上、LはCo, Fe, Ni, Crの1種または2種以上) で表されるランタンガレート系酸化物を挙げることができる。また、ガス透過性が高い電解質を容易に形成させ、出力性能に優れる固体酸化物形燃料電池を作製するために電解質の構造を空気極側および/または燃料極側に酸素イオン導電性が高い材料を設けた構成にしても良い。

【0073】

一般式 $(CeO_2)_{1-2x_1}(J_2O_3)_{x_1}$  (但し、JはSm, Gd, Yのいずれか一種、 $0.05 \leq x_1 \leq 0.15$ ) で表

されるセリウム含有酸化物は焼結性が低くガス透過性が無い電解質を形成することが難しく、一般式 $\text{La}_{1-a}\text{D}_a\text{Ga}_{1-b}\text{E}_b\text{O}_3$ または $\text{La}_{1-a}\text{D}_a\text{Ga}_{1-b-c}\text{E}_b\text{L}_c\text{O}_3$ （但し、DはSr, Ca, Baの1種または2種以上、EはMg, Al, Inの1種または2種以上、LはCo, Fe, Ni, Crの1種または2種以上）で表されるランタンガレート系酸化物は焼結性が高く、電解質へマンガンを拡散させやすいことから、電解質としてはスカンジウム、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニア材料で構成されることがより好ましい。

#### 【0074】

ここで示すスカンジウム、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニア材料とはSSZ, ScYSZ, YSZのいずれかを指す。SSZにおけるスカンジウムの固溶量、ScYSZにおけるスカンジウムとイットリアの合計固溶量、YSZにおけるイットリアの固溶量としては3~12mol%程度が好ましい。この理由は、この範囲の組成が最も酸素イオン導電性が高いためである。また、酸素イオン導電性を向上させるために $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{E}_y\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ および $\text{Bi}_2\text{O}_3$ から選ばれる少なくとも一種の酸化物が合計5mol%以下固溶されているものであっても良い。

#### 【0075】

本発明におけるスカンジウム、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアの原料粉末としては、ガス透過性が無く、適正な結晶粒径を形成できるものであればよく特に限定はない。BET値が $0.5\sim 20\text{m}^2\text{g}^{-1}$ で、粒度分布として3%径が $0.1\mu\text{m}$ 以上、97%径が $2\mu\text{m}$ 以下で、および平均粒子径が $0.3\sim 1\mu\text{m}$ 程度に制御した原料粉末であるとより好ましい。

#### 【0076】

ここで示すBET値とは、島津製作所製の流動式比表面積測定装置フローソープII2300形を用いて測定して得られた値である。また、粒度分布は島津製作所製のレーザ回折式粒度分布測定装置SALD-2000を用いて測定して得られた値である。さらに、平均粒子径とは、島津製作所製のレーザ回折式粒度分布測定装置SALD-2000を用いて測定して得られるメディアン径(50%径)の値である。

#### 【0077】

本発明における電解質の作製法については特に限定はないが量産性に優れ、低コストであるという観点からスラリーコート法、スクリーン印刷法、シート接着法が好ましい。

#### 【0078】

本発明における電解質原料の作製法についてはイットリアおよび/またはスカンジウムの固溶を均一にできる方法であれば良く特に限定はない。共沈法が一般的である。

#### 【0079】

本発明における燃料極は固体酸化物形燃料電池の燃料ガス雰囲気において電子導電性が高い、燃料ガス透過性が高く、(1), (2)式の反応を効率良く行えるものであることが好ましい。この観点からは好ましい材料としてはNiO/YSZ等を挙げることができる。NiOは固体酸化物形燃料電池の燃料ガス雰囲気下で還元されてNiとなり、該層はNi/YSZとなる。

#### 【0080】

(1), (2)式の反応を効率良く行うことができ、出力性能を向上させるという観点からは電解質と燃料極の間に燃料側電極反応層を設けることが好ましい。

#### 【0081】

本発明における燃料側電極反応層としては電子導電性と酸素イオン導電性の両方の特性に優れるNiO/SSZまたはNi/SSZが好ましい。NiOは固体酸化物形燃料電池の燃料雰囲気下で還元されてNiとなり、該層はNi/SSZとなる。また、NiO/SSZの比率は重量比で10/90~50/50が好ましい。この理由は、10/90未満では電子導電性が低すぎるためで、一方50/50より大きいと酸素イオン導電性が低すぎるためである。

#### 【0082】

本発明のNiO/SSZまたはNi/SSZにおけるSSZのスカンジウムの固溶量としては、3~12mol%が好ましい。この理由は、この範囲であれば酸素イオン導電性が高く(1), (2)式の反応を促進させることができるためである。

## 【0083】

本発明のNiO/SSZまたはNi/SSZにおけるSSZにはさらにCeO<sub>2</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等が5mol%以下固溶されていても良い。また、2種以上固溶させたものであっても良い。これらの材料が固溶されると燃料ガス雰囲気下で酸素イオン導電性が向上するだけでなく電子導電性の向上も期待できるためである。

## 【0084】

本発明における燃料極はIR損を低くするために電子導電性が高いものであることが好ましい。この観点からNiO/YSZの比率は重量比で50/50~90/10が好ましい。この理由は、50/50未満では電子導電性が低いため、一方90/10より大きいとNi粒子の凝集によって耐久性が低下するためである。

## 【0085】

本発明における燃料極の組成については、NiO/YSZ以外の組成としてNiO/SSZ、NiOと酸化カルシウムを固溶させたジルコニアが均一に混合された層(以下、NiO/CSZと示す)を挙げることができる。SSZよりYSZの方が安価であることからYSZの方が好ましいが、CSZはYSZよりさらに安価であることからコストの観点からはNiO/CSZが最も好ましい。なお、NiO/CSZにおいても固体酸化物形燃料電池の燃料ガス雰囲気下においてはNi/CSZとなる。

## 【0086】

本発明における燃料極原料の合成法については、NiO/SSZおよびNiO/YSZなどの燃料極材料が均一に混合されていれば良く特に限定はない。共沈法、スプレードライ法などが挙げられる。すなわち、ここで示す均一に混合された状態とは共沈法、スプレードライ法で得られるレベルの均一混合性を指す。

## 【0087】

本発明における空気極は固体酸化物形燃料電池の空気雰囲気下において電子導電性が高く、酸素ガス透過性が高く、(3)式の反応が効率よく行えるものであることが好ましい。この観点から好ましい材料として少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物を挙げることができる。

## 【0088】

(3)式の反応を効率よく行うことができ、出力性能を向上させるという観点からは空気極と電解質の間に空気側電極反応層を介在させることが好ましい。

## 【0089】

本発明における空気側電極反応層は、(3)式の反応を効率良く行い、出力性能を向上させるために設けられた層であるので酸素イオン導電性が高いことが好ましい。また、空気側電極反応層にさらに電子導電性を有すると(3)式の反応をより促進させることができることから好ましい。さらに、燃料極に拡散されるマンガン量を抑制するために電解質にマンガンが拡散されにくいものが好ましい。この観点から、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x)_y(\text{Mn}_{1-z}\text{Ni}_z)\text{O}_3$  (但し、Ln=Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選ばれるいずれか1種または2種以上、A=CaまたはSrのいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.10$ )とSSZ材料が均一に混合された層で連通した開気孔を有するものが好ましい。

## 【0090】

本発明における空気側電極反応層に用いるのに好ましいSSZ材料におけるスカンジウムの固溶量は3~12mol%である。この理由は、この範囲が最も酸素イオン導電性が高いためである。また、SSZにはさらにCeO<sub>2</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, およびEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から選ばれる少なくとも一種の酸化物が5mol%以下固溶されているものであっても良い。

## 【0091】

本発明における少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極は固体酸化物形燃料電池の空気雰囲気下において電子導電性が高く、酸素ガス透過性が高く、(3)式の反応が効率よく行えるものであることが好ましい。この観点から本発明における空気極の組成としては $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_y\text{MnO}_3$  (但し、A=CaまたはSrのいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.98 \leq y \leq 1$ )で表されるランタンマンガナイトが好ましい。この理由は、 $x < 0.15$ 、 $x > 0.3$ の範囲では電子導電性が低下するため、 $y < 0.98$ では電極反応層および電解質へのマン

ガンの拡散量が多くなり、 $y > 1$ では過剰のランタン成分が水分を吸収して水酸化ランタンに変化し空気極の電子導電性を低下させたり、空気側電極反応層との密着性を低下させる可能性があるためである。さらに、マンガンの拡散抑制等の理由からSrまたはCa以外に、Ce, Sm, Gd, Pr, Nd, Co, Al, Fe, Cr, Ni等を固溶させたものであっても良い。

#### 【0092】

本発明における空気極原料の作製法については特に限定はない。粉末混合法、共沈法、噴霧熱分解法、ゾルゲル法などが挙げられる。

#### 【0093】

本発明におけるインターコネクターは、固体酸化物形燃料電池の発電温度の空気雰囲気および燃料ガス雰囲気において電子導電性が高い、ガス透過性がない、酸化還元雰囲気に対して安定であるものが好ましい。この観点からランタンクロマイトが最も好ましい。

#### 【0094】

ランタンクロマイトは、難焼結性であるため固体酸化物形燃料電池の焼成温度(1500℃以下)でガス透過性の無いインターコネクターを作製することが難しい。焼結性を向上させるためにCa, Sr, Mgを固溶させて用いていることが好ましい。焼結性が最も高く、固体酸化物形燃料電池の電解質等の他の電極を焼結させる時の温度と同程度の温度で、ガス透過性がない膜を作製できるという点からCaを固溶させたものが最も好ましい。

#### 【0095】

インターコネクターに用いられるCaを固溶させたランタンクロマイトにおけるCaの固溶量としては、10~40mol%程度が好ましい。この理由は、10mol%未満であると電子導電性が低下するため、一方、40mol%越えであると材料の安定性が低下するためである。

#### 【0096】

本発明における固体酸化物形燃料電池の空気極とインターコネクターの間には $(La_{1-x}A_x)_yMnO_3$  (但し、 $A=Sr$ または $Ca$ のいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ ) で表される組成からなり、ある程度緻密なプリコート層を設けるものであっても良い。このプリコート層を設けることでCaを固溶させたランタンクロマイトの焼結助剤成分であるカルシウムクロメイト成分が空気極へ拡散するのを抑制することができるためである。

#### 【0097】

ここで示すある程度緻密なプリコート層とは、プリコート層の片面とその反対側面の間に圧力差を設けた時、その間を透過するガス透過量で評価され、ガス透過量 $Q \leq 1.4 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であるものを指す。

#### 【0098】

本発明における固体酸化物形燃料電池の形状については特に限定はなく、平板型、円筒型いずれであっても良い。なお、平板型ではインターコネクターをセパレータと呼び、役割はインターコネクターと同様である。セパレータの場合は、フェライト系ステンレス等の耐熱金属であっても良い。

#### 【0099】

本発明における固体酸化物形燃料電池はマイクロチューブのタイプ(外径10mm以下より好ましくは5mm以下)にも適応可能である。

#### 【実施例】

#### 【0100】

##### (実施例1)

図1に示す円筒型固体酸化物形燃料電池を用いた。すなわち、円筒状の空気極支持体1上に帯状のインターコネクター2、電解質3、さらに電解質の上にインターコネクターと接触しないように燃料極4から構成されたもので、図2に示すように空気極と電解質の間には空気側電極反応層5が設けられ、電解質3の燃料極側に少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層6と、多孔質層6と燃料極4の間に燃料側電極反応層4aを設けたタイプのものを用いた。

#### 【0101】

##### (1) 空気極支持体の作製

空気極は、 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 組成になるように調合したSrを固溶させたランタンマンガンナイトで、共沈法で作製後熱処理して空気極原料粉末を得た。平均粒子径は、 $30\mu\text{m}$ であった。押し出し成形法によって円筒状成形体を作製した。さらに、 $1500^\circ\text{C}$ で焼成を行い、空気極支持体とした。肉厚は $1.5\text{mm}$ であった。

#### 【0102】

##### (2) 空気側電極反応層の作製

空気側電極反応層としては $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_y\text{MnO}_3$ とYSZが均一に混合された層であり、該組成および重量比率としては、 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3 / 90\text{ mol}\% \text{ZrO}_2 - 10\text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3 = 50/50$ であるものを用いた。La, Sr, Mn, ZrおよびYの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は $5\mu\text{m}$ であった。該電極反応層の粉末40重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)2重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリー粘度は $100\text{mPas}$ であった。前記スラリーを、空気極支持体表面上にスラリーコート法で成膜した後に $1400^\circ\text{C}$ で焼結させた。厚さは $30\mu\text{m}$ であった。

#### 【0103】

##### (3) 電解質のスラリー作製:

電解質の材料はYSZであり、該組成は、 $90\text{ mol}\% \text{ZrO}_2 - 10\text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ であるものを用いた。Zr, Yの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は $0.5\mu\text{m}$ であった。該粉末40重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)2重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリー粘度は $140\text{mPas}$ であった。

#### 【0104】

##### (4) 電解質の作製

調整したスラリーを空気側電極反応層の表面に、スラリーコート法で成膜し、 $1400^\circ\text{C}$ で焼結させた。得られた電解質の厚さは、 $30\mu\text{m}$ であった。なお、後工程でインターコネクターを成膜する部分についてはマスキングを施し、膜が塗布されないようにしておいた。空隙率は1%であった。

#### 【0105】

##### (5) 少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層のスラリー作製

少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層の材料はSSZとし、該組成は、 $90\text{ mol}\% \text{ZrO}_2 - 10\text{ mol}\% \text{Sc}_2\text{O}_3$ とした。Zr, Scの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は $0.5\mu\text{m}$ であった。該粉末20重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)5重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリー粘度は $200\text{mPas}$ であった。

#### 【0106】

##### (6) 少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層の作製

調整したスラリーを電解質の表面に、スラリーコート法で成膜し、 $1400^\circ\text{C}$ で焼結させた。得られた多孔質層の厚みは、 $20\mu\text{m}$ であった。なお、後工程でインターコネクターを成膜する部分についてはマスキングを施し、膜が塗布されないようにしておいた。なお、空隙率は15%、細孔径は $0.3\mu\text{m}$ であった。

#### 【0107】

##### (7) 燃料側電極反応層のスラリー作製

燃料側電極反応層は、燃料側電極反応層の材料としてはNiO/SSZとし、該組成は、 $\text{NiO} / (\text{ZrO}_2)_{0.90} (\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}$ とした。Ni, ZrおよびSc各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成に



なるように調合した後、シュウ酸を加え沈殿させた。該沈殿物と上澄み液を乾燥した後、さらに熱処理を施し、粒径を制御して原料を得た。電極反応層の重量比率は、 $\text{NiO}/(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}=20/80$ と、50/50の2種類を作製し、平均粒子径はいずれも $0.5\mu\text{m}$ であった。該粉末100重量部と有機溶媒（エタノール）500重量部、バインダー（エチルセルロース）10重量部、分散剤（ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル）5重量部、消泡剤（ソルビタンセスオキオレート）1重量部、可塑剤（DBP）5重量部を混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリーの粘度は $70\text{mPas}$ であった。

#### 【0108】

##### (8) 燃料側電極反応層の作製

面積が $150\text{cm}^2$ になるように電池へマスキングをし、スラリーコート法により電解質上へ $\text{NiO}/(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}$ （平均粒子径） $=20/80(0.5\mu\text{m})$ 、50/50（ $0.5\mu\text{m}$ ）の順に成膜した。膜厚（焼結後）は $10\mu\text{m}$ とした。

#### 【0109】

##### (9) 燃料極のスラリー作製:

燃料極の材料は $\text{NiO}/\text{YSZ}$ とし、該組成は、 $\text{NiO}/(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.10}$ とした。 $\text{Ni}$ 、 $\text{Zr}$ および $\text{Y}$ 各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸を加え沈殿させた。該沈殿物と上澄み液を乾燥した後、さらに熱処理を施し、粒径を制御した後原料を得た。組成およびその重量比率は $\text{NiO}/(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.10}=70/30$ とし、平均粒径が $2\mu\text{m}$ であった。該粉末100重量部と有機溶媒（エタノール）500重量部、バインダー（エチルセルロース）20重量部、分散剤（ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル）5重量部、消泡剤（ソルビタンセスオキオレート）1重量部、可塑剤（DBP）5重量部を混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリーの粘度は $250\text{mPas}$ であった。

#### 【0110】

##### (10) 燃料極の作製

燃料側電極反応層上に燃料極をスラリーコート法により成膜した。膜厚（焼結後）は $90\mu\text{m}$ とした。さらに、燃料側電極反応層と燃料極を $1400^\circ\text{C}$ で共焼結させた。

#### 【0111】

##### (11) インターコネクターの作製:

インターコネクターの組成を $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{CrO}_3$ 、で表される $\text{Ca}$ を固溶させたランタンクロマイトとした。噴霧熱分解法で原料粉末を作製後、熱処理を施して得た。得られた粉末の平均粒子径は $1\mu\text{m}$ であった。該粉末40重量部を溶媒（エタノール）100重量部、バインダー（エチルセルロース）2重量部、分散剤（ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル）1重量部、消泡剤（ソルビタンセスオキオレート）1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリー粘度は $100\text{mPas}$ であった。スラリーコート法によりインターコネクターを成膜し、 $1400^\circ\text{C}$ で焼結させた。焼結後の厚みは $40\mu\text{m}$ であった。

#### 【0112】

ここで示す厚みとは、電池を切断し、空気極から燃料極にかけての切断面をSEM観察し、写真のスケールから算出したものである。

#### 【0113】

##### (実施例2)

多孔質層における厚みを $5\mu\text{m}$ にしたこと以外は実施例1と同様とした。

#### 【0114】

##### (実施例3)

多孔質層における厚みを $10\mu\text{m}$ にしたこと以外は実施例1と同様とした。

#### 【0115】

##### (実施例4)

多孔質層における厚みを $30\mu\text{m}$ にしたこと以外は実施例1と同様とした。

#### 【0116】

##### (実施例5)

多孔質層における厚みを $40\mu\text{m}$ にしたこと以外は実施例1と同様とした。

## 【0117】

(比較例1)

少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層を設けないこと以外は実施例1と同様とした。

## 【0118】

(比較例2)

多孔質層における厚みを $3\mu\text{m}$ にしたこと以外は実施例1と同様とした。

## 【0119】

(比較例3)

多孔質層における厚みを $45\mu\text{m}$ にしたこと以外は実施例1と同様とした。

## 【0120】

(比較例4)

多孔質層における厚みを $50\mu\text{m}$ にしたこと以外は実施例1と同様とした。

## 【0121】

(12) ガス漏れ試験

発電試験前に空気極支持体内部に窒素ガスを流し、空気極内部から $0.1\text{MPa}$ の圧力を加え、電解質を透過するガス透過量を測定した。これにより電解質がガス透過性が無い膜であるかを評価した。

## 【0122】

(13) 発電試験

上記方法で作製した電池（燃料極有効面積： $150\text{cm}^2$ ）に対して発電試験を行った。このときの運転条件は以下のとおりであった。

燃料： $(\text{H}_2 + 11\% \text{H}_2\text{O}) : \text{N}_2 = 1 : 2$

酸化剤：Air

発電温度： $800^\circ\text{C}$

電流密度： $0.3\text{Acm}^{-2}$

## 【0123】

(14) 耐久試験

前記発電試験と同一条件下で1000時間保持した。その後、電流密度を $0\text{Acm}^{-2}$ に下げた状態で室温まで温度を下げた後、再度 $800^\circ\text{C}$ まで昇温し同様の条件で500時間保持した。再度電流密度を $0\text{Acm}^{-2}$ に下げた状態で室温まで温度を下げた後、 $800^\circ\text{C}$ まで昇温し同様の条件で500時間保持した。このようなヒートサイクルを2回含む合計2000時間の耐久試験を実施した。

## 【0124】

(15) 少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層表面のマンガン量分析

発電試験用電池と同様の条件で作製した電池を用いて実施例1～5, 比較例2～4における多孔質層表面のマンガン量を測定した。また、比較例1においては電解質の燃料極側表面のマンガン量を測定した。なお、マンガンの含有量は島津製作所製の島津電子線マイクロアナライザーEPM-A-8705を用いて測定した。測定条件は以下に示すとおりである。

加速電圧： $15\text{kV}$

照射電流量： $50\text{nA}$

分光結晶：LiF

分析線： $\text{Mn K}\alpha$  線 ( $2.103\text{\AA}$ )

## 【0125】

【表 1】

|       | ガス透過量<br>( $\times 10^{-10} \text{ms}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ) | Mn 量<br>(wt%) | 初期電位<br>(V) |
|-------|--|---------------|-------------|
| 実施例 1 | 1.8  | 1.5           | 0.59        |
| 実施例 2 | 4.4  | 3.5           | 0.54        |
| 実施例 3 | 2.9  | 2.8           | 0.58        |
| 実施例 4 | 2.8  | 0.9           | 0.58        |
| 実施例 5 | 5.1  | 0.5           | 0.55        |
| 比較例 1 | 6.5  | 5.5           | 0.48        |
| 比較例 2 | 5.7  | 4.2           | 0.49        |
| 比較例 3 | 7.5  | 0.2           | 0.51        |
| 比較例 4 | 17.5   | 0.2           | 0.49        |

【0126】

【表 2】

|       | 初期電位<br>(V) | 1000 時間後<br>(V) | 1500 時間後<br>(V) | 2000 時間後<br>(V) | 40000 時間後<br>推定電位(V) |
|-------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------|
| 実施例 1 | 0.59        | 0.59            | 0.59            | 0.59            | 0.56                 |
| 実施例 2 | 0.54        | 0.54            | 0.54            | 0.54            | 0.51                 |
| 実施例 3 | 0.58        | 0.58            | 0.58            | 0.58            | 0.55                 |
| 実施例 4 | 0.58        | 0.58            | 0.58            | 0.58            | 0.55                 |
| 実施例 5 | 0.55        | 0.55            | 0.55            | 0.55            | 0.52                 |
| 比較例 1 | 0.48        | 0.48            | 0.48            | 0.475           | 0.38                 |
| 比較例 2 | 0.49        | 0.49            | 0.49            | 0.49            | 0.45                 |
| 比較例 3 | 0.51        | 0.51            | 0.51            | 0.51            | 0.47                 |
| 比較例 4 | 0.49        | 0.49            | 0.49            | 0.485           | 0.40                 |

【0127】

表1、2に実施例1～5および比較例1～4におけるガス透過量、多孔質層表面のマンガン含有量、発電結果および耐久結果を示す。なお、表2には40000時間後の推定電位を示すがこれは定置型の燃料電池として求められる寿命が40000時間であるためである。一般的に40000時間での電位低下率が10%以下であれば問題ないとされる。発電電位で比較すると実施例1～5が比較例1～4より明らかに電位向上していることがわかる。また、耐久試験においても実施例では試験した範囲では電位低下が認められず、40000時間後の推定電位でも低下率10%未満で、かつ比較例の初期電位より高い値を呈しているのがわかる。以上の結果から、厚み5～40 $\mu\text{m}$ で少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層を備えることで出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができることが確認できた。

【0128】

(多孔質層の空隙率、細孔径について)

(実施例6)

少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層の材料をSSZとし、該組成は、90 mol%  $\text{ZrO}_2$ -10mol%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ とした。Zr, Scの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は0.3 $\mu\text{m}$ であった。該粉末20重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)2重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。調整したスラリーを電解質の表面に、スラリーコート法で成膜し、1400℃で焼結させた。得られた多孔質層の厚みは、20 $\mu\text{m}$ であった。多孔質層以外は実施例1と同様にした。このときの空隙率は3%、細孔径は0.1 $\mu\text{m}$ であった。

## 【0129】

## (実施例7)

少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層の材料をSSZとし、該組成は、90 mol% $\text{ZrO}_2$ -10mol% $\text{Sc}_2\text{O}_3$ とした。 $\text{Zr}$ ,  $\text{Sc}$ の各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は $0.3\mu\text{m}$ であった。該粉末20重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)2重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。調整したスラリーを電解質の表面に、スラリーコート法で成膜し、 $1380^\circ\text{C}$ で焼結させた。得られた多孔質層の厚みは、 $20\mu\text{m}$ であった。多孔質層以外は実施例1と同様にした。このときの空隙率は8%、細孔径は $0.05\mu\text{m}$ であった。

## 【0130】

## (実施例8)

少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層の材料をSSZとし、該組成は、90 mol% $\text{ZrO}_2$ -10mol% $\text{Sc}_2\text{O}_3$ とした。 $\text{Zr}$ ,  $\text{Sc}$ の各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は $1\mu\text{m}$ であった。該粉末20重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)2重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。調整したスラリーを電解質の表面に、スラリーコート法で成膜し、 $1400^\circ\text{C}$ で焼結させた。得られた多孔質層の厚みは、 $20\mu\text{m}$ であった。多孔質層以外は実施例1と同様にした。このときの空隙率は15%、細孔径は $0.8\mu\text{m}$ であった。

## 【0131】

## (実施例9)

少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層の材料をSSZとし、該組成は、90 mol% $\text{ZrO}_2$ -10mol% $\text{Sc}_2\text{O}_3$ とした。 $\text{Zr}$ ,  $\text{Sc}$ の各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は $1\mu\text{m}$ であった。該粉末20重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)5重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。調整したスラリーを電解質の表面に、スラリーコート法で成膜し、 $1400^\circ\text{C}$ で焼結させた。得られた多孔質層の厚みは、 $20\mu\text{m}$ であった。多孔質層以外は実施例1と同様にした。このときの空隙率は20%、細孔径は $2\mu\text{m}$ であった。

## 【0132】

## (実施例10)

少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層の材料をSSZとし、該組成は、90 mol% $\text{ZrO}_2$ -10mol% $\text{Sc}_2\text{O}_3$ とした。 $\text{Zr}$ ,  $\text{Sc}$ の各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は $1\mu\text{m}$ であった。該粉末20重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)5重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。調整したスラリーを電解質の表面に、スラリーコート法で成膜し、 $1350^\circ\text{C}$ で焼結させた。得られた多孔質層の厚みは、 $20\mu\text{m}$ であった。多孔質層以外は実施例1と同様にした。このときの空隙率は30%、細孔径は $1.2\mu\text{m}$ であった。

## 【0133】

## (実施例11)

少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層の材料をSSZとし、該組成は、90 mol%ZrO<sub>2</sub>-10mol%Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とした。Zr, Scの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は0.2 $\mu$ mであった。該粉末30重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)2重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。調整したスラリーを電解質の表面に、スラリーコート法で成膜し、1400℃で焼結させた。得られた多孔質層の厚みは、20 $\mu$ mであった。多孔質層以外は実施例1と同様にした。このときの空隙率は2%、細孔径は0.04 $\mu$ mであった。

## 【0134】

(実施例12)

少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層の材料をSSZとし、該組成は、90 mol%ZrO<sub>2</sub>-10mol%Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とした。Zr, Scの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は2 $\mu$ mであった。該粉末20重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)5重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。調整したスラリーを電解質の表面に、スラリーコート法で成膜し、1400℃で焼結させた。得られた多孔質層の厚みは、20 $\mu$ mであった。多孔質層以外は実施例1と同様にした。このときの空隙率は32%、細孔径は2.5 $\mu$ mであった。

## 【0135】

(16)空隙率の測定

実施例1、6～10の電池に対して多孔質層における空隙率を測定した。なお、用いた電池は発電試験用電池と同様の方法で作製したものである。

## 【0136】

【表3】

|        | 空隙率<br>(%) | ガス透過量<br>( $\times 10^{-10} \text{ms}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ) | Mn 量<br>(wt%) | 初期電位<br>(V) |
|--------|------------|--|---------------|-------------|
| 実施例 1  | 12         | 1.8  | 1.5           | 0.59        |
| 実施例 6  | 3          | 0.6  | 3.3           | 0.57        |
| 実施例 7  | 8          | 1.5  | 2.6           | 0.58        |
| 実施例 8  | 15         | 2.9  | 1.4           | 0.59        |
| 実施例 9  | 20         | 4.1  | 1.2           | 0.58        |
| 実施例 10 | 30         | 10.7   | 0.8           | 0.57        |
| 実施例 11 | 2          | 0.5  | 3.7           | 0.53        |
| 実施例 12 | 33         | 17.2   | 0.5           | 0.53        |

## 【0137】

【表 4】

|        | 初期電位<br>(V) | 1000 時間後<br>(V) | 1500 時間後<br>(V) | 2000 時間後<br>(V) | 40000 時間後<br>推定電位(V) |
|--------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------|
| 実施例 1  | 0.59        | 0.59            | 0.59            | 0.59            | 0.56                 |
| 実施例 6  | 0.57        | 0.57            | 0.57            | 0.57            | 0.54                 |
| 実施例 7  | 0.58        | 0.58            | 0.58            | 0.58            | 0.55                 |
| 実施例 8  | 0.59        | 0.59            | 0.59            | 0.59            | 0.56                 |
| 実施例 9  | 0.58        | 0.58            | 0.58            | 0.58            | 0.55                 |
| 実施例 10 | 0.57        | 0.57            | 0.57            | 0.57            | 0.54                 |
| 実施例 11 | 0.53        | 0.53            | 0.53            | 0.53            | 0.50                 |
| 実施例 12 | 0.53        | 0.53            | 0.53            | 0.53            | 0.50                 |

## 【0138】

表3、表4に空隙率に対する初期電位、耐久試験電位の結果を示す。実施例1、6～10においては電位が0.57～0.59V程度で高く、40000時間後の推定電位においても電位低下率も10%未満であり問題ない。実施例11、12は0.53V程度とやや低くなっているが初期および40000時間後における電位は比較例より高い電位で、40000時間までの電位低下率も10%未満であることから問題ない範囲である。以上に示すように出力性能および耐久性能の面から、少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層における空隙率としては3～30%がより好ましいことを確認することができた。

## 【0139】

## (17) 細孔径の測定

実施例1、6～10の電池に対して多孔質層が有する細孔径を測定した。なお、測定に用いた電池は発電試験用電池と同様の方法で作製したものである。

## 【0140】

【表 5】

|        | 細孔径<br>( $\mu\text{m}$ ) | ガス透過量<br>( $\times 10^{-10} \text{ms}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ) | Mn 量<br>(wt%) | 初期電位<br>(V) |
|--------|--------------------------|--|---------------|-------------|
| 実施例 1  | 0.3                      | 1.8  | 2.8           | 0.59        |
| 実施例 6  | 0.1                      | 0.6  | 3.3           | 0.57        |
| 実施例 7  | 0.05                     | 1.5  | 2.6           | 0.58        |
| 実施例 8  | 0.8                      | 2.9  | 1.4           | 0.59        |
| 実施例 9  | 2                        | 4.1  | 1.2           | 0.58        |
| 実施例 10 | 1.2                      | 10.7   | 0.8           | 0.57        |
| 実施例 11 | 0.03                     | 0.5  | 3.7           | 0.53        |
| 実施例 12 | 2.5                      | 17.2   | 0.5           | 0.53        |

## 【0141】

【表 6】

|        | 初期電位<br>(V) | 1000 時間後<br>(V) | 1500 時間後<br>(V) | 2000 時間後<br>(V) | 40000 時間後<br>推定電位(V) |
|--------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------|
| 実施例 1  | 0.59        | 0.59            | 0.59            | 0.59            | 0.56                 |
| 実施例 6  | 0.57        | 0.57            | 0.57            | 0.57            | 0.54                 |
| 実施例 7  | 0.58        | 0.58            | 0.58            | 0.58            | 0.55                 |
| 実施例 8  | 0.59        | 0.59            | 0.59            | 0.59            | 0.56                 |
| 実施例 9  | 0.58        | 0.58            | 0.58            | 0.58            | 0.55                 |
| 実施例 10 | 0.57        | 0.57            | 0.57            | 0.57            | 0.54                 |
| 実施例 11 | 0.53        | 0.53            | 0.53            | 0.53            | 0.50                 |
| 実施例 12 | 0.53        | 0.53            | 0.53            | 0.53            | 0.50                 |

## 【0142】

表5、表6に細孔径に対する初期電位、耐久試験電位の結果を示す。実施例1、6～10においては電位が0.57～0.59V程度で高く、40000時間後の推定電位においても電位低下率も10%未満であり問題ない。実施例11、12は0.53V程度とやや低くなっているが初期および40000時間後における電位は比較例より高い電位で、40000時間までの電位低下率も10%未満であることから問題ない範囲である。以上に示すように出力性能および耐久性能の面から、少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層が有する細孔径は0.05～2 $\mu$ mがより好ましいことを確認することができた。

## 【0143】

(多孔質細孔層の材料について)

(実施例13)

少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層の材料をScYSZとし、該組成は、90 mol%ZrO<sub>2</sub>-5mol%Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とした。Zr, Sc, Yの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。多孔質層以外は実施例1と同様にした。

## 【0144】

(実施例14)

少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層の材料をYSZとし、該組成は、90 mol%ZrO<sub>2</sub>-10mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とした。Zr, Yの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。多孔質層以外は実施例1と同様にした。

## 【0145】

(比較例5)

電解質と燃料側電極反応層の間に (CeO<sub>2</sub>)<sub>0.8</sub>(Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.1</sub>で表されるセリウム含有酸化物からなる層を設けた。Ce, Smの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は0.5 $\mu$ mであった。この層以外は実施例1と同様にした。このときの空隙率が18%、細孔径が0.5 $\mu$ mであった。

## 【0146】

【表7】

|        | ガス透過量<br>( $\times 10^{-10} \text{ms}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ) | Mn 量<br>(wt%) | 初期電位<br>(V) |
|--------|--|---------------|-------------|
| 実施例 1  | 1.8  | 1.5           | 0.59        |
| 実施例 13 | 1.3  | 1.7           | 0.58        |
| 実施例 14 | 1.3  | 2.0           | 0.56        |
| 比較例 5  | 4.0  | 0.2           | 0.55        |

## 【0147】

【表8】

|        | 初期電位<br>(V) | 1000 時間後<br>(V) | 1500 時間後<br>(V) | 2000 時間後<br>(V) | 40000 時間後<br>推定電位(V) |
|--------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------|
| 実施例 1  | 0.59        | 0.59            | 0.59            | 0.59            | 0.56                 |
| 実施例 13 | 0.58        | 0.58            | 0.58            | 0.58            | 0.55                 |
| 実施例 14 | 0.56        | 0.56            | 0.56            | 0.56            | 0.53                 |
| 比較例 5  | 0.55        | 0.55            | 0.545           | 0.54            | 0.35                 |

## 【0148】

表7、8に多孔質層材料に対する初期電位、耐久試験電位の結果を示す。材料をScYSZ, YSZに変え、SSZに対して初期電位が若干低下するが、耐久性においては試験した範囲では低

下がなく、40000時間後の推定電位においても電位低下率が10%未満であり問題ない。これに対して、比較例5では初期電位は問題ないが耐久試験におけるヒートサイクルによって電位が大きく低下する傾向が見られ、40000時間後の推定電位は0.35Vと極めて低くなることがわかった。以上に示すように出力性能および耐久性能の面から、多孔質層の材料としては少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物が好ましいことが確認された。特に、SSZ, ScYSZが初期電位が高く好ましいことを確認することができた。

#### 【0149】

表1, 3, 5, 7において多孔質層の燃料極側表面でのマンガンの含有量を示してきた。実施例1~14と比較すると、マンガン含有量が4重量%よりも多く含まれる比較例1, 2およびマンガン含有量が0.3重量%未満である比較例3, 4, 5において初期電位が低下する傾向が見られている。また、耐久性においてもマンガン含有量が4重量%超えおよび0.3重量%未満であると低下する傾向が見られている。以上より出力性能および耐久性能の面から、多孔質層の燃料極側表面におけるマンガンの含有量は0.3~4重量%であることがより好ましいことを確認することができた。

#### 【0150】

(空気側電極反応層における材料について)

(実施例15)

空気側電極反応層としては、 $(La_{1-x}A_x)_y(Mn_{1-z}Ni_z)O_3$ とSSZが均一に混合された層であり、該組成およびその重量比率としては、 $(La_{0.75}Sr_{0.25})(Mn_{0.95}Ni_{0.05})O_3 / 90 \text{ mol\%ZrO}_2 - 10 \text{ mol\%Sc}_2O_3 = 50/50$ であるものを用いた。La, Sr, Mn, Ni, ZrおよびScの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は $5 \mu m$ であった。

#### 【0151】

【表9】

|        | ガス透過量<br>( $\times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ) | Mn 量<br>(wt%) | 初期電位<br>(V) |
|--------|---|---------------|-------------|
| 実施例 1  | 1.8   | 1.5           | 0.59        |
| 実施例 15 | 1.8   | 1.2           | 0.66        |

#### 【0152】

【表10】

|        | 初期電位<br>(V) | 1000 時間後<br>(V) | 1500 時間後<br>(V) | 2000 時間後<br>(V) | 40000 時間後<br>推定電位(V) |
|--------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------|
| 実施例 1  | 0.59        | 0.59            | 0.59            | 0.59            | 0.56                 |
| 実施例 15 | 0.66        | 0.66            | 0.66            | 0.66            | 0.63                 |

#### 【0153】

表9, 10に空気側電極反応層材料に対する初期電位、耐久試験電位の結果を示す。空気側電極反応層材料を $(La_{0.75}Sr_{0.25})(Mn_{0.95}Ni_{0.05})O_3 / 90 \text{ mol\%ZrO}_2 - 10 \text{ mol\%Sc}_2O_3 = 50/50$ に変えることで0.66Vと極めて高い電位になることが確認され、空気側電極反応層材料としては $(Ln_{1-x}A_x)_y(Mn_{1-z}Ni_z)O_3$  (但し、 $Ln = \text{Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$ から選ばれるいずれか1種または2種以上、 $A = \text{Ca}$ または $\text{Sr}$ のいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.10$ )とSSZが均一に混合されたものがより好ましいことを確認することができた。

#### 【0154】

(電解質の構成について)

(実施例16)

電解質の材料としてはScYSZとし、該組成は $90 \text{ mol\%ZrO}_2 - 5 \text{ mol\%Sc}_2O_3 - 5 \text{ mol\%Y}_2O_3$ とした。Zr, Y, Scの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ



酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は $0.5\mu\text{m}$ であった。電解質以外は実施例1と同様とした。

# 【0155】

(実施例17)

電解質の材料としてはSSZとし、該組成は90 mol% $\text{ZrO}_2$ -10mol% $\text{Sc}_2\text{O}_3$ とした。Zr, Scの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は $0.5\mu\text{m}$ であった。電解質以外は実施例1と同様とした。

# 【0156】

(実施例18)

電解質の材料としてはSSZおよびYSZとし、該組成は90 mol% $\text{ZrO}_2$ -10mol% $\text{Sc}_2\text{O}_3$ および90 mol% $\text{ZrO}_2$ -10mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ とした。空気側電極反応層の表面上にSSZをスラリーコート法で成膜した後、SSZ表面上にYSZをスラリーコート法で成膜した。1400℃で焼結させた。なお、各々の層の厚みは $15\mu\text{m}$ であった。電解質以外は実施例1と同様とした。

# 【0157】

(実施例19)

電解質の材料としてはSSZおよびYSZとし、該組成は90 mol% $\text{ZrO}_2$ -10mol% $\text{Sc}_2\text{O}_3$ および90 mol% $\text{ZrO}_2$ -10mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ とした。空気側電極反応層の表面上にSSZをスラリーコート法で成膜した後、SSZ表面上にYSZをスラリーコート法で成膜し、さらにYSZ表面上にSSZをスラリーコート法で成膜した。各々の層を1400℃で共焼結させた。なお、各々の層の厚みは $10\mu\text{m}$ であった。電解質以外は実施例1と同様とした。

# 【0158】

【表11】

|        | ガス透過量<br>( $\times 10^{-10}\text{ms}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ ) | Mn 量<br>(wt%) | 初期電位<br>(V) |
|--------|--|---------------|-------------|
| 実施例 1  | 1.8  | 1.5           | 0.59        |
| 実施例 16 | 1.6  | 1.1           | 0.61        |
| 実施例 17 | 10.1   | 0.5           | 0.60        |
| 実施例 18 | 2.7  | 1.1           | 0.63        |
| 実施例 19 | 3.5  | 0.9           | 0.63        |

# 【0159】

【表12】

|        | 初期電位<br>(V) | 1000 時間後<br>(V) | 1500 時間後<br>(V) | 2000 時間後<br>(V) | 40000 時間後<br>推定電位(V) |
|--------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------|
| 実施例 1  | 0.59        | 0.59            | 0.59            | 0.59            | 0.56                 |
| 実施例 16 | 0.61        | 0.61            | 0.61            | 0.61            | 0.58                 |
| 実施例 17 | 0.60        | 0.60            | 0.60            | 0.60            | 0.57                 |
| 実施例 18 | 0.63        | 0.63            | 0.63            | 0.63            | 0.60                 |
| 実施例 19 | 0.63        | 0.63            | 0.63            | 0.63            | 0.60                 |

# 【0160】

表11, 12には実施例1, 16~19に対する初期電位、耐久試験電位の結果を示す。実施例16, 17は電解質材料をScYSZ, SSZに変えたものだが、電解質材料を変えることによっても初期電位が向上することがわかる。また、マンガンの含有量においてもスカンジウムが多いほど少なくなる傾向が見られた。実施例18, 19のような構成にするとさらに初期電位が向上することが確認された。以上により出力性能の面から、実施例18, 19の構成とすることがより好ましいことを確認することができた。

【図面の簡単な説明】

【0 1 6 1】

【図 1】円筒タイプの固体酸化物形燃料電池の断面を示す図である。

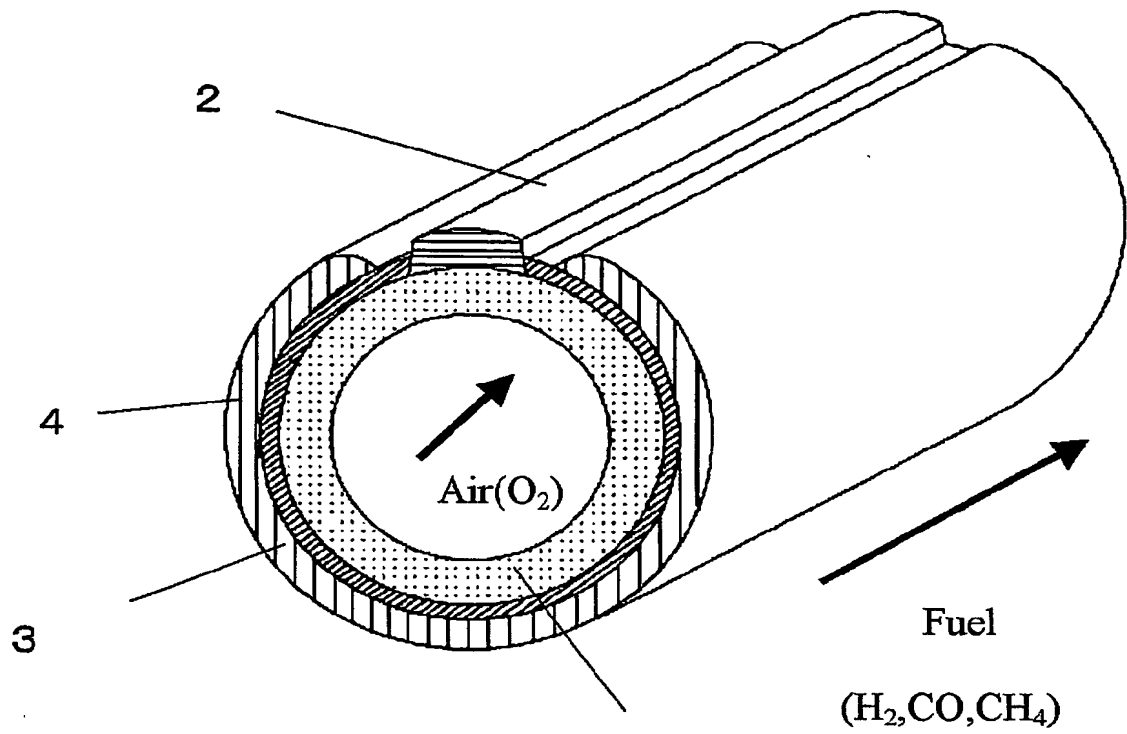
【図 2】図 1 に示す固体酸化物形燃料電池の空気極、電解質および燃料極構成について好ましい構成を示した断面図である。

【符号の説明】

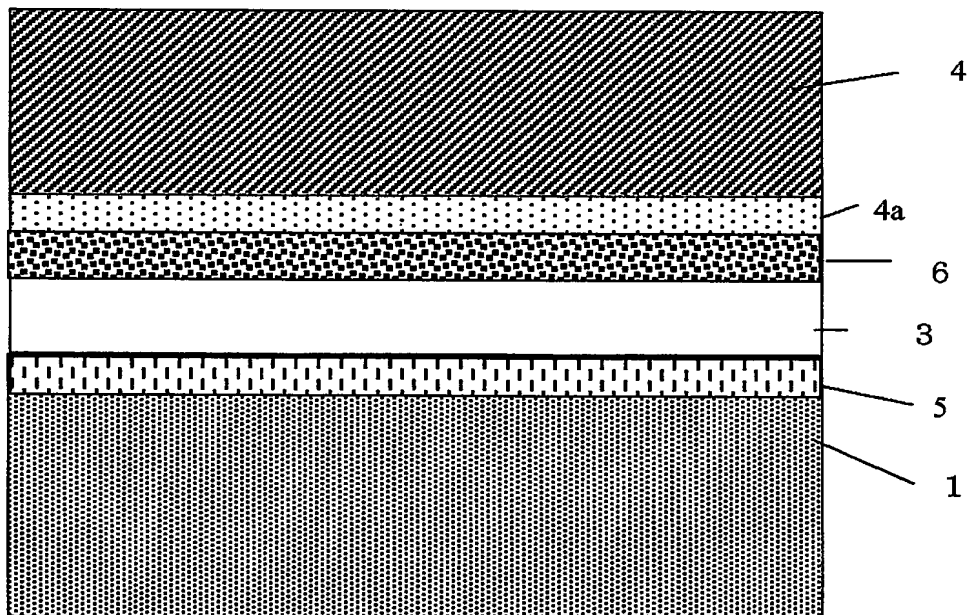
【0 1 6 2】

- 1：空気極支持体
- 2：インターコネクター
- 3：電解質
- 4：燃料極
- 5：空気側電極反応層
- 6：少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層
- 4a：燃料側電極反応層

【書類名】 図面  
【図 1】



【図 2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 燃料極へのマンガンの拡散を抑制することで、出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供する。

【解決手段】 少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極と、電解質と、燃料極と、前記電解質と前記燃料極の間に厚み  $5 \sim 40 \mu\text{m}$  で、少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層とを、備えた固体酸化物形燃料電池。より好ましくは、前記少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層における燃料極側表面のマンガン含有量は  $0.3 \sim 4$  重量%である。

【選択図】 図2

特願 2 0 0 4 - 0 7 6 4 0 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 1 0 0 8 7 ]

|          |                            |
|----------|----------------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 2 7 日        |
| [変更理由]   | 新規登録                       |
| 住 所      | 福岡県北九州市小倉北区中島 2 丁目 1 番 1 号 |
| 氏 名      | 東陶機器株式会社                   |